

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-60436

(24)(44)公告日 平成6年(1994)8月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 5 D 11/26	3 0 1			
	3 0 3			
G 0 1 T 1/02		B 7204-2G		
H 0 1 C 7/04				
H 0 1 G 9/04	3 0 1	9375-5E		

発明の数2(全7頁)

(21)出願番号	特願昭61-68860	(71)出願人	999999999 リュ ユ ツオン 中華人民共和国, ベキン, チャオ, ヤンデ イストリクト, チエン ゲ ツァン, ビル ディング 7 99
(22)出願日	昭和61年(1986)3月28日	(72)発明者	リュ ユ ツオン 中華人民共和国, ベキン, チャオ, ヤンデ イストリクト, チエン ゲ ツァン, ビル ディング 7 99
(65)公開番号	特開昭62-230997	(74)代理人	弁理士 青木 朗 (外4名)
(43)公開日	昭和62年(1987)10月9日		審査官 加納 優子
		(56)参考文献	特開 昭51-40549(JP, A)

(54)【発明の名称】 タンタル、ニオブまたはその合金製物品の保護膜およびその製法

【特許請求の範囲】

【請求項1】一定の形状を有するタンタル、ニオブ、またはタンタル・ニオブ合金製の物品であって、表面に多結晶質リチウム含有金属酸化物からなる薄膜を有することを特徴とする物品。

【請求項2】前記リチウム含有金属酸化物がタンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム又はこれらの混合物である特許請求の範囲第1項記載の物品。

【請求項3】タンタル、ニオブ、またはタンタル・ニオブ合金製の物品の表面を洗浄および(または)侵食して浄化し、そして、浄化した物品を400～580℃の温度にしたリチウムの酸素含有無機塩の浴に浸漬し、温度を制御しながらアノード電圧を加えて、物品の表面に多結晶質リチウム含有金属酸化物からなる薄膜を形成することを特徴とするタンタル、ニオブまたはその合金製物品の

表面に保護膜を形成する方法。

【請求項4】前記薄膜を後処理する特許請求の範囲第3項記載の方法。

【請求項5】前記リチウム含有金属酸化物がタンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム又はこれらの混合物である特許請求の範囲第3項記載の方法。

【請求項6】物品表面の前記浄化として物品を有機溶剤で脱脂しそして強酸溶液に浸漬する特許請求の範囲第3項記載の方法。

【請求項7】物品表面の前記浄化として、前記強酸溶液浸漬後の物品を、さらに、フッ化水素酸溶液中で電圧を印加して物品表面を不純物含有層を電気化学的に侵食する特許請求の範囲第6項記載の方法。

【請求項8】前記のリチウムの酸素含有無機塩が、硝酸リチウム、硝酸リチウムと硝酸カリウムの混合物、また

は硝酸リチウムと水酸化リチウムの混合物である特許請求の範囲第3項記載の方法。

【請求項9】前記のリチウムの酸素含有無機塩が硝酸リチウムであり、浴温が430～580℃である特許請求の範囲第8項記載の方法。

【請求項10】前記薄膜の形成のために、最初に、浴温を500℃以上に制御し3～30Vのアノード電圧を0.1～10時間印加して比較的厚い薄膜を形成した後、次いで、浴温を440～460℃とし35～45Vのアノード電圧を2～4時間印加して薄膜の外側層を形成する特許請求の範囲第3項記載の方法。

【請求項11】前記薄膜の形成のために、最初に浴温を440～460℃に制御し35～45Vのアノード電圧を2～4時間印加した後、浴温を500℃以上に変え3～30Vのアノード電圧を0.1～10時間印加する特許請求の範囲第3項記載の方法。

【請求項12】薄膜を形成した物品を燐酸を含む溶液に入れ350～600Vの電圧を半時間以上印加する工程を更に含む特許請求の範囲第3項記載の方法。

【請求項13】前記の燐酸を含む溶液が燐酸、エチルグリコールおよび水の混合物である特許請求の範囲第12項記載の方法。

【請求項14】更に170～400℃で処理する特許請求の範囲第3項または第4項記載の方法。

【請求項15】前記物品が紡糸口金である特許請求の範囲第3項記載の方法。

【請求項16】前記紡糸口金がタンタル製であり、かつ該紡糸口金をフッ化水素酸を含む溶液に浸漬しアノード電圧を印加してその表面層を電気化学的に侵食して紡糸口金の孔の径を拡大し、かつ前記浴温を430～580℃に制御し3～40Vのアノード電圧を印加する特許請求の範囲第15項記載の方法。

【請求項17】前記紡糸口金の表面の薄膜を除去してタンタル金属を露出させる後処理を更に行なう特許請求の範囲第16項記載の方法。

【請求項18】前記物品がタンタル製である特許請求の範囲第3項記載の方法。

【請求項19】前記物品が弾性部材である特許請求の範囲第18項記載の方法。

【請求項20】前記物品がコンデンサーの極板と媒質である特許請求の範囲第18項記載の方法。

【請求項21】前記物品がX線センサーまたは熱センサーの基材である特許請求の範囲第18項記載の方法。

【請求項22】前記物品が石油化学工業で用いられる反応器、バルブ部品またはポンプ部品である特許請求の範囲第18項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はタンタル酸リチウムやニオブ酸リチウムを含む薄膜で表面被覆したタンタルやニオブ或はニオブ・タン

タル合金製物品、及びタンタルやニオブ或はニオブ・タンタル合金の表面に上記の如き薄膜を形成する方法に関する。

〔従来の技術と発明が解決しようとする問題点〕

タンタルは既に1802年に発見された希有金属であるが、しかし20世紀のはじめ頃炭素還元法によりかなり大量の純粋金属のタンタルが製造されるようになってから始めて広く応用されるようになった。純粋金属のタンタルは融点が高く、熱伝導性も良く、しかも機械加工が容易である。特にタンタルは非常に化学的に安定で、水や空気と容易に反応しないのみならず、フッ化水素を除いて、すべての無機酸（王水をも含む）に侵されない。従って、タンタルは広く電子工業、スペース・シャトル、化学工業、製薬工業及び化学繊維工業に应用されている。

タンタルの応用の最も重要な理由の1つはその良好な化学安定性にある。タンタルは一定の硬度、機械的強度、耐磨耗性、および熱伝導性を有しているから、フッ化水素酸を除いてその他の各種の侵食性の強い媒質の中で使われる物品をタンタルで作成することができる。例えば、直接に強酸の塩酸、硝酸、硫酸及び燐酸を含む媒質中のタンタル製加熱器、反応器、ポンプ部品、バルブ部品および計測機器の部材がある。しかしながら、タンタルにはこれらの応用に共通の弱点がある。即ち、タンタル自身の固有の硬度と耐久性がそれほど理想的ではないのでタンタル製物品は耐引掻き並びに変形抵抗性が弱い。そのためにその寿命と効率が制限されている。

上に述べた欠点を除くため、いろいろな方法が考えられた。例えば、タンタル製紡糸口金（スピナレット）を熱処理してその硬度と耐磨耗性を改良する。イギリス特許第702936号によると、孔付紡糸口金を酸素、窒素または一酸化炭素の気流中で熱処理すればその表面硬度が改良される。しかしながら、紡糸口金がこのように熱処理されると、その表面特性に悪い影響があるので、装置が詰まる不都合を引き起こすことがある。紡糸口金の厚さを増大すれば表面強度は増加するが、その場合、繊維が長いチャンネルを通過しなければならなくなるので高品質の繊維が得られない。一方、米国特許の第054468号によると、一枚のステンレス鋼またはタンタル合金を爆薬溶接法で一枚の純粋金属タンタルに溶接して作成した紡糸口金は同じ厚さで純粋タンタル製紡糸口金より高い強度を有する。こうして作成されたタンタル製紡糸口金を窒素中で処理してその硬度を高める。上述の方法を利用してかなりの成功が得られているが、今日までの化学繊維工業では、やはり高価なAu-PtとAu-Pt-Rn合金製紡糸口金を完全にタンタル製紡糸口金に取り換えるに至っていない。

金属タンタルのもう一つの重要な応用はその表面にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜をコーティングしたものである。このTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜は化学的に安定でしかも良絶縁性を持っている。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄

膜は陽極酸化法でタンタル表面に形成される。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜でコーティングしたタンタルは主に高品質のタンタル・コンデンサーの製造に用いられているが、陽極酸化法で処理された $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の薄膜はその厚さとその絶縁破壊電圧が相対的に制限される。一般的には $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜の絶縁破壊電圧は高々100~200V(最大厚さ2 $\mu\text{m}$ 程度)であるために、高電圧に耐え得る絶縁性薄膜の製造という要求を満足することができない。

本発明者は“科学通報”(1981年第26巻第5期第268~271頁)で次の様な技法を提出した。即ち、電気化学的な方法により圧電水晶子の厚さを薄くし、またその製造方法を簡単化し得ると報告した。この方法によると、2.5~5 $\mu\text{m}$ 厚のタンタル箔を溶融硝酸リチウムの中に入れ、アノード電圧を加え、電気化学的反應により厚さ7~14.5 $\mu\text{m}$ の配向した多結晶 $\text{LiTaO}_3$ 薄片が得られる。

タンタル製物品の欠点を除くために、電気化学的な表面処理をすればかなり良い効果を収めることができる。本発明者らはタンタルの表面に電気化学的手法で硬いタンタル酸リチウム薄膜を形成するとタンタル製品の性能を大いに改良し得ることを発見した。

ニオブあるいはニオブ・タンタル合金の場合にも同様の問題があり、本発明により同様に解決される。

本発明の目的はタンタル或はニオブまたはタンタル・ニオブ合金製物品(部材)の性能を高めることにある。例えば、物品の表面硬度、強度、変形抵抗性、弾性及びその他の物理的、電気的特性の増加等により物品の使用効果を高め、従って、タンタル製品の応用範囲を広める。本発明のも一つの目的は物品の性能を改良する新しい方法を提供することにある。

本発明では一種のタンタルやニオブ或はタンタル・ニオブ合金で製造した物品を提供し、この物品は上記金属及び表面薄膜より構成され、この薄膜はそれぞれタンタル、ニオブまたはタンタル・ニオブ合金の酸素含有リチウム化合物(多結晶質リチウム含有金属酸化物)からなる。

本発明はさらにタンタルやニオブ或はタンタル・ニオブ合金製物品の表面を多結晶質リチウム含有金属酸化物を含む膜でコーティングする方法を提供する。

この方法は次の手順よりなる。

- (1) 物品の表面を洗浄及びエッチングする。
- (2) 洗浄、浸食後の物品を酸素を含む無機リチウム塩の溶融浴に入れ、溶融浴の温度をコントロールする。そして物品にアノード電圧を加え、その表面に薄膜を形成する。

#### (3) 後処理

本発明で、上記方法で処理した物品は硬度が最高700HV程度になる。その外、弾性、強度及び変性抵抗が大きく増加し、耐食性もタンタルより強く、さらに、タンタル繊維やタンタルフィルムを利用して弾性素子をつくる

事ができる。紡糸口金に対して本発明の方法を施してからそれを紡糸に用いると、孔塞がりおよび交換の必要が減少し、寿命もおのずから長くなり、そして繊維品質量を高めることができる。そのうえ、表面薄膜の絶縁性能が良く、高電圧に耐え、従って薄膜熱センサー(thermal detector)の製造に応用される。

本発明の方法は次の三つの手順に分れる。

- 1) 一般の方法で物品表面の除塵および脱脂を行ない、それから酸浸食(エッチング)及び洗浄を行う。普通、アセトンで洗って脱脂する。即ち、洗浄液を90℃まで加熱し、物品の表面を浸漬、洗浄する。場合によっては物品が表面層の下のある一定の深さまで不純物によって汚されることがある。汚される原因としては主に機械加工による場合が多い。例えば、物品を放電加工、切削、押抜き(押出)等の方法で加工する時に局部的に高温或は強摩擦が起り、加工用の道具よりくる不純物がタンタルの中に浸透して、甚しい時にはタンタルとの合金を形成することがある。従って、一般の浸食、洗浄方法では上述の如き不純物を除去することは難しい。かかる場合には物品をフッ化水素酸を含む強酸溶の中に入れて電気化学的なポリッシングをしなければならない。即ち、浸漬される物品にアノード電圧を加え、電気化学的に浸食的なポリッシングをして、表層のタンタルを溶液中に溶解させ、表層中の不純物を完全に除去する。このように仕上処理された後の製品である物品の表面に作成する薄膜はより厚く硬い。しかも、このようにして作成した薄膜は亀裂と剥落のおそれもない。この外、物品表層の浸食速度は材質と浸食の条件に関係する。これらの因子が一定であれば表層を浸食する速度は浸食反応の時間により決まる。上に述べた如き方法で仕上げた製品の表面は平滑で光沢がある。なお、電気化学的な浸食性ポリッシング方法によればその他の方法よりも紡糸口金にノズル径を拡大し得、ことにこれは硬化処理された古い紡糸口金に対してかなり経済的に利益である。

浸食溶液(エッチング液)は例えば40%~48%の濃度のフッ化水素酸10体積部と65~68%の濃度の $\text{HNO}_3$ 10体積部と水35体積部と混合して作成する。この浸食溶液を用いる時に温度を35℃~45℃にアノード電圧を1~5Vにコントロールする。例えば40%の濃度のフッ化水素酸と65%の濃度の $\text{HNO}_3$ より作成した溶液でタンタル製物品を浸食する場合、Ptを陰極にして、Taを陽極にし、電圧を2.5Vにし電圧は周期的に変化するので2.5Vは最高電圧である。溶液温度を39°±1℃にコントロールする。一般に7分間浸食、洗浄すると、表層の不純物を完全に除去することができ、又紡糸口金のノズル径を約2 $\mu\text{m}$ 位広めることができる。別の例の浸食溶液は40~48%のHFと比重1.84の $\text{H}_2\text{SO}_4$ より作成する。この時、 $\text{HF}:\text{H}_2\text{SO}_4=1:9$ (体積比)、溶液温度を35℃~45℃にコントロールして電圧を7~13Vの間で適当に選択する。この場合にPtを

陰極、タンタル或ニオブ製の物品を陽極にする。具体的に実例をあげ、説明すると、1体積部の40%HFと9体積部の比重1.84の $\text{H}_2\text{SO}_4$ より作成した浸食のポリシング溶液の使用温度を $39^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ にコントロールして、Ptを陰極に、タンタル製紡糸口金を陽極に、電圧を10V加え、4分間浸食すれば、紡糸口金のノズル径が略 $2\mu\text{m}$ 拡大される。この方法は仕上げのポリシングは割合に良好であるが、洗浄が比較的に手数がかかる。

2) 洗浄した物品の表面層を酸素を含む無機リチウム塩の熔融浴に浸漬する。そして物品に比較的厚い薄膜ができるまで、アーノド電圧を加える。この場合に酸素を含む無機リチウム塩とリチウムの水酸化物或は酸素を含む無機リチウム塩と其の他酸素を含む無機塩の混合物を適当に選択する。純粋な硝酸リチウムの活性は大きい。例えば硝酸カリウムを硝酸リチウムの中で混合して融点を $150^\circ\text{C}$ の程度まで下げ、火花電圧 (flashing voltage) を上昇させ、反応をして比較的の高いアーノド電圧のもとで進行させることができる。水酸化リチウムを硝酸リチウムに入れると、沸点が上昇するので比較的高い温度の反応に用いることができる。

電気化学反応の過程において、熔融溶液の温度を上げると反応速度が増加し、物品の表層もよくなるがタンタル・リチウム薄膜の配向選択低が低くなり、結晶組織があらくなるし、従って表面の光沢も低下する。反応のアーノド電圧を上げると、反応速度が増加し、タンタル酸リチウム薄膜の配向選択性もよくなり、その上に結晶格子の欠点が比較的に少なく、薄膜の緻密性が良く、その絶縁性も改善される。但し、加えられる最高アーノド電圧は物品の材質と熔融溶液の火花電圧に制限される。この場合に差動定電圧を利用すると、より高い電圧が加えられる。但し薄いタンタルフィルム或はニオブフィルムは比較的の低い電圧下でのみ反応される。その理由は薄いフィルムがフライツシュによって焼損されるからである。なお熔融溶液の火花電圧が温度の上昇に伴って低くなる。他の一定の条件のもとではフィルムの厚さが反応時間に支配される。反応時間を延長すればかなり厚い薄膜が形成される。例えば $6.4\text{mm}\phi$ の表面に7500個の $0.1\text{mm}\phi$ ノズルがあるタンタル製紡糸口金を上に述べた電気化学的ポリシング溶液に入れ、25分間反応をさせてから、 $520^\circ\text{C}$ の硝酸リチウム中に25Vのアーノド電圧にて10時間反応させた後、出口面の膜を磨き落してノズルのコーティングの厚さを測定すると $51\mu\text{m}$ 位である。もちろん、時間を延長すれば厚い膜ができるが、薄膜の表面があらくなり、また無制限に反応時間を延長するわけにはいかない。その理由はあまり時間を延ばすとついには膜の破裂を招くからである。膜の破裂をもたらす反応時間は基板の状態や電気化学的反應方法に依存する。一定温度下では一定の最低電流密度があり、この値より低ければ電気化学的反應が遅くなり、膜の厚さを増す速度も甚しく遅くなる。

上に述べた熔融溶液ではタンタル製物品に対して一般的に温度を先ず $430^\circ\text{C} \sim 580^\circ\text{C}$ の間にコントロールしなければならない。一般にアーノド電圧を $3 \sim 40\text{V}$ に間にし、電流密度は普通 $2 \sim 20\text{mA}/\text{cm}^2$ にする。

比較的の高い温度の下ではアーノド電圧を印加した反応を使はなくても、物品の表面に薄膜を形成し得るが、配向性は悪くなり、膜の緻密性が低下し、性能の改善もありみられなくなる。

X線状態分析結果によると、一定の温度と電圧の下で電気化学的反應過程には段階が存在する。その段階の前では反応により先ずタンタル酸化物が生成し、それから表層の酸化物が次第にタンタル酸リチウムに変わる。タンタルやタンタル酸化物とタンタル酸リチウムの間に相平衡が存在する。タンタルが存在すればタンタル酸化物が完全にタンタル酸リチウムに変わることは不可能である。電気化学的反應には物品表面の異なる部分 (ノズル孔の内表面を含む) に位置する薄膜の厚さは皆均一である。但し端縁角部にある膜の絶縁性能は平坦な部分の膜より悪い。

好ましい態様では、電気化学的反應のプロセス(2)において先ず温度を比較的高く ( $500^\circ\text{C}$ 以上) してアーノド電圧を $3 \sim 30\text{V}$ で0.1~10時間反応させる。温度が高ければ高いほど、加えるべき電圧はそれだけ低く、時間を短く、物品の表面に比較的厚い薄膜が形成される。しかる後、反応条件を変え、反応温度を $440^\circ\text{C} \sim 460^\circ\text{C}$ まで下げ、比較的高いアーノド電圧 ( $35\text{V}$ 以上) を加え、物品表面にさらに比較的緻密な [110] 配向選択性のよい第二層の薄膜を形成する。このような方法で出来た薄膜は比較的緻密で、媒質の消耗が少なく、絶縁性が増加し、絶縁破壊電圧もかなり高くなる。或は、先づ $440^\circ\text{C} \sim 460^\circ\text{C}$ で $30 \sim 40\text{V}$ の電圧で反応させ、しかる後、さらに $500^\circ\text{C}$ 以上の温度で $3 \sim 30\text{V}$ の電圧で反応させることもできる。

また、上に述べた方法を繰り返して多層の薄膜を形成することもできる。

#### (3) 後処理

後処理の方法は普通の洗浄と二つの異なる目的により二つの異なる処理法を含む。即ち、電気化学的に反応させた後、薄膜の内部の不均衡電荷を除くためにエージング処理が必要である。このために、物品を $170^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の条件で熱処理すると薄膜の内部の電荷が平衡される。

表面被覆は電気絶縁性の物品に用いられるので、熱処理の前にそれを燐酸を含む溶液に入れ、アーノド電圧を加えて、ある時間まで定電圧を維持して薄膜の絶縁性を増強する。例えば、2体積部のグリコールと1体積部の0.05wt%の燐酸との混合溶液で物品を浸漬して、 $90^\circ\text{C} \pm 5$ の温度の下に2~3時間 $500 \sim 600\text{V}$ の定圧を維持する。それから物品を0.01wt%の燐酸の中に入れ、室温、 $350\text{V}$ で1時間定圧を保つ。

タンタル製物品の表面に上述の如き電気化学的反應により生成した薄膜は硬くタンタルに付着するのみならず、表層も次の如き性質の改善がある。

表面硬度が著しく増加する。一般の金属タンタルの硬度は120～140Hvであるが、外国の研究報告によると吸気熱処理するとタンタルの硬度が300Hv程度になる。本発明の方法では薄膜を有するタンタルの表面硬度は薄膜を形成する条件の変化に依存して変化するが、最高700Hv位までに達する。いま、表面硬度が700Hvの程度の膜を金属タンタルが現れるまで研磨してから、その硬度を測定すると、その硬度はなお400～600Hv程度の高い値を示す。さらに一層の金属タンタルを研磨して落してもその硬度はやはり薄膜を生成させなかった純粋タンタルよりも高い。そのほか、曲げ弾性限界、伸延弾性限界が増加する。その代り、延性が低減する。このため、表面の薄膜に接する下層の金属タンタルは一つの遷移層で、その厚さは薄膜生成の条件、例えば温度と電圧と反応時間などによって決まる。

アニーリング処理しなかった厚さ0.1mmのタンタル箔を520℃の硝酸リチウム溶液の中で10Vの電圧を加え1時間反応させてから測定した材料力学的な性能を、純タンタル箔のそれと比較して次の表に示す。

性能	$\sigma$ 0.002	$\sigma$ 0.005	Hy	Af
試料	kg/mm <sup>2</sup>	kg/mm <sup>2</sup>	(%)	(%)
薄膜付のタンタル箔	119	140	0.64	0.07
純タンタル箔	48	54	1.06	0.08

表中、 $\sigma$ 0.002と $\sigma$ 0.005：曲げ抵抗限界。

Hy：曲げ弾性ヒステリシス。

Af：弾性余効。

Af, Hyはどれも最大応力 $\sigma_{max}=47\text{ kg/mm}^2$ の下で測定した値である。測定方法は「儀表材料」雑誌、1982年第1期第27頁、万成緒研究“DT-1型帯材弾性測量儀的研究”による。

また、厚さ0.2mmタンタル箔を用いてアメリカ材料学会(ASTM)の標準により、小さな試験片をつくり、硝酸リチウムの中に入れて、15Vの電圧で2.5時間反応させたのち、測定した結果、引張強度 $\sigma_b$ が96～103kg/mm<sup>2</sup>、伸び率1.2%であった。ここに、引張強度が表に示した弾性限界より低い原因はタンタル箔の厚さと薄膜の性能の改善が主に表層に起るからである。薄膜の誘電率は処理の条件によって変化するが一般に25～35で電気抵抗は $10^{11}\sim 10^{13}\Omega\text{ cm}$ である。誘電損失が周波数の増加にしたがって減少し、この点がモノクリスタルLiTaO<sub>3</sub>と相似している。これは周波数の高い、誘電損失の少ないコンデンサーの製造に有利である。二種類の条件でつくった多層薄膜はその絶縁破壊電圧が1500V以上達する。

タンタルの表面に薄膜を生成したのち、その電極電位は

変化する。例えば、ビスコース紡糸の凝固溶液(1ℓの中にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 124.3g, ZnSO<sub>4</sub> 13.2g, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 33.2gを含んでいる溶液の中では純タンタル製紡糸口金は負の電極電位を示すが、表面に薄膜を有する紡糸口金は正の電極電位を示し、製造方法によって変化するが、最高+0.256V以上になる。

上に述べたことから、本発明では430℃の前述の溶融したリチウム塩の中に電気化学的反應を利用して、タンタルやリチウム或はその合金製の物品の表面に薄膜を形成させる方法は周知の通りの方法、即ち、水溶液と非水溶液中で陽極処理によりTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を形成させる方法と比較して次の様な差異があることがわかる。

(1) 反応温度と電圧等の条件が一定の場合に陽極酸化法で出来た薄膜の厚さはある一定の時間を経過した後、時間との推移がなくなるが、本発明の方法により形成する薄膜の厚さは時間の増加に伴って増大するので、かなり厚い膜が得られる。

(2) 陽極酸化法で生成された薄膜の下に在るタンタル基材の性質は殆んど変化しないが、本発明の方法での作成した薄膜はその下のタンタル基材の性質、例えば硬度、弾性、強度限界などをすべて著しく改善する。

本発明の方法を応用すれば、タンタル製紡糸口金に薄膜を形成し、紡糸口金の耐引掻性、変形抵抗性を高め、なお紡糸過程で原液の温度と凝固溶液の温度とが甚しくかけはなれた場合、薄膜に熱絶縁作用があるために純金属タンタル製紡糸口金で到底期待できない良好な効果が得られる。薄膜付の紡糸口金のオリフィスの出口側の薄膜をグラインディングして除き、出口面と紡糸口金のオリフィスの内表面との電極電位が違ってくるからビスコースの紡糸中に静電吸引によりこの孔がふさがる事故を減らすことができる。

520℃の硝酸リチウムの中にアノード電圧を15Vを加え、2時間反応して薄膜を生成させる。しかるのち、紡糸口金のオリフィスの出口側の薄膜をみがき落してポリシングする。こうしてできた製品をビスコースの紡糸に試験的に使用した。試用の成績を純タンタル製紡糸口金の場合と比較すると、24時間の使用後、薄膜付の紡糸口金ではただ一つの孔の塞がりを見出したにすぎないが純金属タンタル製紡糸口金では120の孔の塞がりを見出した。なお、できたビスコース繊維の品質を試験してみると、薄膜付の紡糸口金で製造した繊維の破壊強度は2.8g/Danielで、純金属タンタル製紡糸口金では2.6g/Danielであった。

純タンタルの弾性はさほど強くない。本発明者は純タンタルを用いて弾性素子を製造した報告を未だ見た事が無い。本発明者は先ずタンタル系或はタンタル箔を用いて要求される弾性素子の形にして、例えばタンタル系をスプリングの形にしてから、本発明の方法でその表面に薄膜を生成させ、薄膜の弾性の改良により一定の弾性素子を作成することができた。このような部材は強浸食性の

媒質並びに高温で応用される。

従来、石油化学工業に使用されている反応器、ポンプ部品、バルブ部品等の強度及び表面硬度は比較的に低い。が、本発明の方法を利用してその表面にLiTaO<sub>3</sub>薄膜を形成すると、その表面硬度と強度が大に高められ、変形抵抗性と耐摩耗性も増加し、従って寿命を延長することができる。もし、交換部品の公差条件が厳格に要求される場合には、古い紡糸口金を処理するように、薄膜を適当な電気化学方法によりメッキした後、その厚さを測定して、所定の設計要求の寸法に電気化学的なポリシング方法で薄膜の厚さを減らす。

タンタルはX線を吸収する能力が強いのでドース量の大きいX線センサー(X線サーモディテクター)を製造するにはタンタル箔でX線を吸収して熱の転換の役目をする。従来の方で作成した絶縁薄膜基板は絶縁薄膜の耐電圧性が250Vに至らず、また薄膜の熱伝導性よくない欠点があるが、本発明の方法によると、タンタル箔の上に薄膜を生成し、この薄膜は耐電圧が高く、熱の伝導率も良く、しかも膜の厚さが薄い。従ってこの薄膜で製造したセンサーは応答時間が短くて、ドース量の大きいものにも用い得る。同様に、応答速度の速い薄膜センサー基板の製造にも適用できる。

本発明の方法によって処理したタンタル・コンデンサー基板はタンタル箔の表面に比較的な厚いLiTaO<sub>3</sub>膜が形成される。LiTaO<sub>3</sub>膜の媒質の作用で、コンデンサーが比較的に高電圧或は比較的に高周波数のところでも用いられる。

ニオブの性質はタンタルに類似しているが、ただその化学的安定性がタンタルには及ばない。上に述べた成膜方法は同様のニオブやタンタル・ニオブ合金製の物品にも適している。しかも、その効果も類似している。ニオブ製物品上に薄膜を形成する場合には、アノード電圧が比較的に低く、電流密度が比較的に大きく、しかもその反応時間が速い。タンタル場合と同じ熔融溶液を用い一般的に温度が400℃～520℃でアノード電圧が5～15V、電流密度は20mA/cm<sup>2</sup>以上である。かかる条件でニオブ製物品上に薄膜を生成する。

タンタル・ニオブ合金製物品上に薄膜を生成するための条件はタンタル製物品とニオブ製物品の両者の膜組成に応じて適当に変化させればよい。

#### 例1 タンタル製紡糸口金への薄膜の形成(1)

直径7.4mmφの表面に0.104mmφ(公差+0.004mm, -0.002mm)のノズルが12000均一に分布して、光沢度が規格を満足するビスコース紡糸用の口金をアセトンで洗浄してから、95℃の洗浄溶液に30分間浸漬した後、洗浄、乾燥した。予め40%のフッ化水素酸10体積部と65%の硝酸10体積部と水35体積部を混合して浸食溶液を作成しておく。そこで、先に乾燥した紡糸口金を浸食溶液に入れ、温度を39℃にし、アノード電圧を2.5Vに加え、Ptの陽極で7分間浸

食した後、水洗し、乾燥した。しかる後紡糸口金を520℃の硝酸リチウム熔融液に入れ、電流密度を5mA/cm<sup>2</sup>にコントロールして、電圧を15Vまで上げ、定圧を保って、2時間反応させた。すると紡糸口金の表面に白っぽい薄膜が生じ、ノズル・オリフィスの径がおよそ6μm縮小した。これを洗浄した後、紡糸用オリフィスの出口側の薄膜を研磨して落とし、金属タンタルが表われるまでポリシングした。再びそれを170℃で3時間以上熱処理した。薄膜の表面硬度はHv700の程度になった。表面硬度はポリシングの程度により、一般に400～600Hvになった。薄膜が生成する時に厚さを増すに従って、ノズル・オリフィスの径が0.1mm(公差+0.004mm, -0.002mm)になった。

電気化学的反應の時間と電気化学的なポリシング浸食の時間は、ノズル・オリフィスの実際の寸法と許容される誤差により適当に調整してノズル・オリフィスの径をより精確にする様にすべきである。

#### 例2 タンタル製紡糸口金の薄膜の作成(2)

直径7.4mmφの表面にオリフィス径0.06mmφ(公差+0.004mm, -0.002mm)のノズルを12000有し光沢度が設計規格に満足するキャップ形状のビスコース紡糸用口金を例1と同じ手方法で洗浄し、電気化学的ポリシング及び浸食をして、ノズル径を約2μm位拡大させ、440℃の硝酸リチウムの熔融液に入れ、電流密度を5mA/cm<sup>2</sup>にし、25Vのアーノド電圧を加え、定圧のままにて、3時間反応させた。洗浄後、170℃の温度で3時間処理して得られる紡糸口金はノズル・オリフィス径が0.06mmφ(公差+0.004mm, -0.002mm)であり、光沢度が例1よりすぐれ、表面硬度は400Hvの程度であった。試験の結果、孔の塞がりの比率は純タンタル製紡糸口金よりも良好であった。

#### 例3 耐腐食性タンタル・スプリングの作成

1mmφのタンタル糸をコイルの形にしてアセトンで洗浄した後、90℃の洗浄液に入れ、30分ほど浸漬してから水洗、乾燥した。例1と同じ条件で10分以上浸食した。次いで520℃の硝酸リチウムの熔融液に入れ、Niの陽極で、20Vのアーノド電極を加え、3時間反応させた。洗浄後の製品は一定の弾性を具備するスプリングであった。これはフッ化水素酸を以外のすべての無機強酸中で用いられ得る。

例4 石油化学工業に使用されるタンタル製物品の成膜  
石油化学工業に用いられる反応器とパイプ・バルブ等に対して例3と同じ手順と条件で表面薄膜メッキ処理を施した。

例5 本発明の方法で大ドース量X線センサー(サーマルディテクター)の薄膜サーミスタと純金標準コンデンサー基板の製造

厚さ0.15mmのタンタル箔を20mmφの円形にして、それに点溶接用のリードを残しておいて、アセトンで洗

い、酸に浸漬した後、例1の電気化学的浸食法にて7分間処理した。それから洗浄、乾燥した。次に、高真空、1950℃の温度で30分間アニールした後、点溶接した。次いで520℃の硝酸リチウム中に電流密度を5mA/cm<sup>2</sup>とし、電圧を20Vまで上げ、定圧にした後、さらに440℃の硝酸リチウムと硝酸カリウム各々半分(重量比)ずつの混合物中に電流密度を3mA/cm<sup>2</sup>、電圧が40Vのまま3時間保って反応させた。洗浄後、任意の膜に耐フッ化水素物質を塗り、再び浸食溶液中に入れて、円箔の耐フッ化物質を塗布しなかった面をタンタルが露出するまで反応させた。洗浄後、520℃の硝酸リチウムの中に、10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、15V電圧のまま10分間反応させた。それから、さらに440℃の硝酸リチウム中に3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電圧30Vに上げ、そのまま2時間反応させた。それを洗浄した後、室温の0.01%磷酸の中に入れ、350Vのアーノド電圧を加え、そのまま30分間保った。それから洗浄、乾燥した。このように処理した後、得られたタンタル箔は1面上の薄膜は薄く、他の面上の薄膜は厚かった。口出し線を切り落とした。これを用いて作成した大ドース量X線センサーは精密度が高く、応答性も良い。

例6 タンタル極板上に耐高電圧性媒質の作成

厚さ0.1mmのタンタル薄板を10×10mmに切り取り、点溶接用リードを残して、浸食と洗浄の処理を例5と同様に行ない、次いでI作物を440℃の硝酸リチウム中に入れ、5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度にして、電圧を40Vまで上げ、3時間反応させた後、さらに520℃の硝酸リチウム中に5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で30Vの電圧のもとで2時間反応させた。それから、再び440℃の硝酸リチウム中に電圧を40Vまで上げ3時間反応させた。洗浄、乾燥後95℃の1体積部の0.05%磷酸と2体積部のグリコールとの混合溶液中に600Vのアーノド電圧を加え、そのまま、2時間反応させてから煮沸、洗浄して、室温の0.01%磷酸の中に入れ、400Vのアーノド電圧を加え、このまま30分間反応させた。そうすると、洗浄、乾燥した極板の表面にNi-Cr-Auメッキ薄膜が生成した。これにリード線をつけ加えて、170℃にて3時間エージングした。こうして作成されたコンデンサ一はかなり耐高電圧で室温での絶縁破壊電圧が1000V以上に達した。薄膜の厚さはおよそ19μmであった。これは高周波で用いる場合、誘電損失が小さかった。室温下で誘電損失を測定すると、1kHzの時には $10 \times 10^{-3}$ で、200Hzの時、 $6 \times 10^{-3}$ であるが、1MHzの時に $4.6 \times 10^{-3}$ であった。